

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

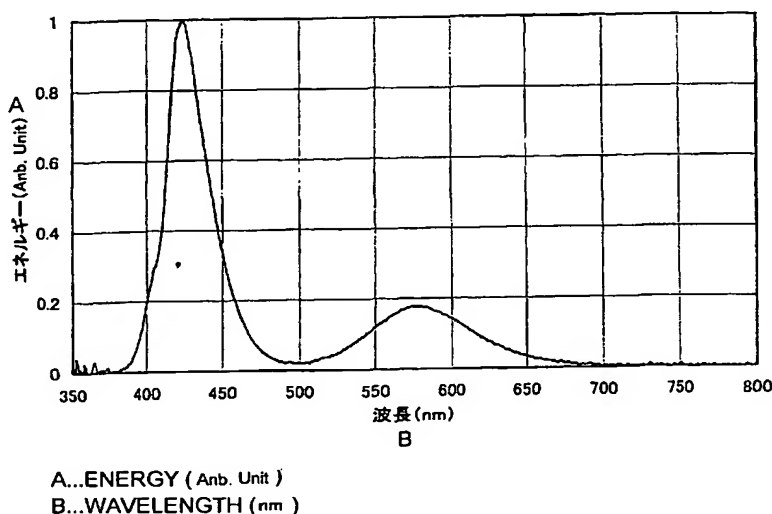
(10) 国際公開番号
WO 03/092081 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04179 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村崎 嘉典 (MURAZAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(26) 国際公開の言語: 日本語
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE USING FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 蛍光物質を用いた発光装置



(57) Abstract: A light-emitting device including a semiconductor light-emitting element and a fluorescent substance for converting at least part of the emission spectrum of the light emitted from the semiconductor light-emitting element is characterized in that the emission spectrum of the light of the semiconductor light-emitting element lies at least in the ultraviolet region and in that the fluorescent substance is prepared by adding a red light-emission activator to the parent material of a blue light fluorescent substance. Therefore the color tone variation due to the variation of the emission spectrum of the light from the semiconductor caused by the variation of the excitation spectrum of the fluorescent substance is improved, and the light-emitting device emitting light with high luminance and excellent color rendering properties is produced at high yield. The light-emitting device can be used as a light source used for illumination, such as an illuminator for medical care or a flash light for copying machines, and required to have color rendering properties.

(57) 要約: 本発明は、半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光物質とを有する発光装置であって、前記半導体発光素子は少なくとも紫外領域の間に発光スペクトルを有すると共に、前記蛍光物質は青色発光蛍光

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/092081 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなることを特徴とし、これによって、蛍光物質の励起スペクトルの変化が半導体発光素子からの発光スペクトルのバラツキによって生ずる色調むらなどを改善可能とし、高輝度で且つ演色性に優れた光を発光することが可能な発光装置を歩留まり良く得ることができる。これにより、医療用の照明器具や複写機のフラッシュ等、演色性が求められる照明用途に使用される光源として用いることが可能となる。

1

明 細 書

蛍光物質を用いた発光装置

5 技術分野

本発明は信号灯、照明、ディスプレイ、インジケータや各種光源などに使用可能な発光素子と蛍光物質を用いた発光装置に係わり、特に、半導体発光素子からの発光スペクトルにより励起され、可視領域に発光可能な蛍光物質を用い白色などが発光可能な発光装置を提供することにある。

10

技術背景

今日、半導体発光素子として種々の発光ダイオードやレーザーダイオードが開発されている。このような半導体発光素子は低電圧駆動、小型、軽量、薄型、長寿命で信頼性が高く低消費電力という長所を生かして、ディスプレイやバックライト、インジケータなど種々の光源として電球や冷陰極管の一部を代換えしつつある。

15

特に、紫外域から可視光の短波長側で効率よく発光可能な発光素子として窒化物半導体を用いたものが開発されている。窒化物半導体（例えば、InGa_nN混晶）を活性（発光）層とした量子井戸構造で10カンデラ以上の青色、緑色LEDが開発製品化されつつある。

20

このようなLEDチップ1からの光と、それに励起され蛍光を発する蛍光物質との組合せにより白色を含めた混色表示が可能となった。例として、特開平 5-152609 号、特開平 9-153645 号、特開平 10-242513 号などが挙げられる。

25

より具体的には、発光素子は紫外線や可視光のうち比較的短波長となる青色光を発光させる。発光素子からの発光により、蛍光物質を励起させ発光素子からの発光よりも長波長の可視光を発光させる発光ダイオードなどである。発光素子からの光の一部を透過させて利用する場合は、構造自体を簡略化できると共に出力向上を行いやすいという利点がある。

他方、紫外線を発光する発光素子を利用した場合は、RGB（赤色、緑色、青

色)が発光可能な蛍光物質を組み合わせることで白色などを発光させる。蛍光物質から放出された光のみを基本的利用するため比較的簡単に色調整を行うことができる。特に、紫外域の波長を利用する場合は、可視光を発光する半導体発光素子を用いた場合に比較して、半導体発光素子の波長などのバラツキを吸収し蛍光物質の発光色のみによって色度を決定できるため量産性を向上させることができる。

しかしながら、半導体発光素子の利点を活かし、照明までも含めた光源として利用されるには、いままでの発光装置では十分でなくさらなる輝度の向上や量産性の改良が求められている。

特に、青色や緑色が発光可能な蛍光物質に対して、長波長の紫外線領域や可視光の短波長領域で励起され、他の青色、緑色などと比較して十分な輝度で赤色を発光可能な蛍光物質は知られていない。このため、蛍光物質のみからの3原色から得られる発光色は赤味成分が少なく、このような発光色にて照明された赤色系の色は殆ど再現されずくすんだ色と視感される。一方、演色性を高めようと赤色の蛍光物質の混合割合を多くすると相対輝度が低下する。

また、発光素子からの発光スペクトルに対して蛍光物質自体の励起スペクトル曲線が大きく変化する場合、発光ピークの幅の広い発光素子と組み合わせると各発光素子から放出される励起スペクトルの僅かなバラツキが蛍光物質の輝度バラツキとして現れ、発光素子から放出される発光スペクトルが紫外領域や視感度が極めて低い可視光であるにも関わらず、各発光装置間に色調のバラツキが生じる場合がある。

さらに、蛍光物質の励起光スペクトル幅が狭い場合、前記発光素子から発光される光のうち前記蛍光物質に吸収されなかった紫外または近紫外領域の光にて発光装置の信頼性が損なわれてしまう。発光素子を保護するための封止部材や蛍光物質のバインダー部材、または発光素子を収納するパッケージ等に有機部材を使用すると、これら有機部材は前記蛍光物質にて吸収されなかった光にて劣化着色され、使用経過に伴い出力低下および色ズレが生じる。

また、量産性を向上させるためには、一蛍光物質の組成を調整することによって様々な所望の色味が実現可能であることが求められる。

発明の開示

したがって本発明は、上記課題を解決し、発光出力の低下や色ズレが極めて少なく、かつ演色性に優れた発光装置を提供することを目的とする。

本発明者は、この目的を達成するために、発光素子と蛍光物質とを備えた発光装置において、

(1) 発光素子としては、少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有するものとし、発光素子から放出される発光スペクトルのバラツキの視感度を極めて低くすること

(2) 蛍光物質としては、発光素子の発光スペクトルの少なくとも一部を変換可能であり、励起スペクトル曲線は大きく変化せずピーク付近の曲線はほぼフラットで幅広く、一蛍光物質において組成を調整することによって様々な所望の色味が実現可能であり、演色性に優れていること、

が必要であると考え、鋭意検討した結果、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の発光装置は、半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光物質とを有する発光装置であつて、

前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

前記蛍光物質は青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなることを特徴とする。

本発明の発光装置で用いられる、青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなる二重付活蛍光体は、発光効率の高い波長付近において変化の少ない安定した励起スペクトル曲線を有している。さらに、前記励起スペクトルは複数のピークを有し、各ピークの半値幅は広く、各ピーク間の曲線はほとんど上下変化のないほぼフラットである。これにより、有機部材を劣化する起因となる紫外領域の波長を効率よく吸収し長波長へ変換することができ、信頼性が高く色調のバラツキが極めて少ない発光装置が得られる。前記各ピーク間の曲線における前記各ピークとの変化量は、0 Arb. Unit以上0.2 Arb. Unit以下が好ましく、より好ましくは0 Arb. Unit以上0.1 Arb. Unit

以下、さらに好ましくは0 Arb. Unit以上0.05 Arb. Unitである。また、本発明の発光装置に用いられる蛍光物質は、可視光領域において短波長の光を発光する青色発光蛍光体に長波長の光を発光する赤色発光の付活剤が添加されており、赤色発光の付活剤量を調整することで容易に様々な所望の色味を実現することができる。

また、本発明の発光装置において、半導体発光素子の主発光波長を360 nmよりも長波長の紫外領域と設定することにより比較的簡単な構成で量産性よく発光装置を構成することができる。

本発明の別の態様の発光装置は、半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光物質とを有する発光装置であつて、

前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

前記蛍光物質は、少なくともMg、Ca、Ba、Srから選択される1種を含むMで代表される元素と、少なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される1種を含むM'で代表される元素と、を有するアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体である。これにより、量産性に優れ白色系が高輝度に発光することが可能な発光装置が得られる。

また、本発明の発光装置において、半導体発光素子の発光層は、少なくともInとGaを含む窒化物半導体、あるいは、少なくともGaとAlを含む窒化物半導体であることが好ましい。このような半導体発光素子は、長波長の紫外領域から可視光の短波長領域までの光を高輝度に発光することが可能であり、また発光スペクトル幅を狭くさせることが可能であることから、蛍光物質を効率よく励起することが可能であるとともに発光装置から実質的に色調変化に影響を与えることのない発光スペクトルを放出させることができる。なお、これらにはInとAlとGaを含む窒化物半導体も含まれることは言うまでもない。

また、本発明の発光装置において、蛍光物質は少なくともMnを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体である。このような蛍光物質は耐光性や耐熱性に優れ、窒化物半導体から放出された発光スペクトルを効率よく

吸収することができる。さらに、白色領域を発光可能であると共に組成によってその領域を調整することができる。また、長波長の紫外領域を吸収して黄色や赤色を高輝度に発光可能である。そのため、演色性に優れた発光装置とすることができる。なお、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体例としてアルカリ土類金属ホウ酸クロル蛍光体が含まれることは言うまでもない。

また、本発明の発光装置において、蛍光物質として、一般式 $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_2B_5O_9M''$ で表される蛍光物質を用いることができ（ただし、MはMg、Ca、Ba、Srから選択される少なくとも1種と、M'はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種とを有し、 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。M''はF、Cl、Br、Iのハロゲン元素から選択される少なくとも1種を有する。）、これにより、量産性よく混色光を発光することが可能な発光装置とすることができる。

本発明の別の態様の発光装置は、半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する第一の蛍光物質とを有する発光装置であって、

前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

前記第一の蛍光物質は、青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなり、

前記第一の蛍光物質から発光される光の少なくとも一部を青色領域から赤色領域の間の波長を有する光に変換可能な第二の蛍光物質を有し、

前記第一の蛍光物質から発光される光と前記第二の蛍光物質から発光される光との混色により白色系領域の波長を有する光を発光することを特徴とする。

また本発明の発光装置において、他の蛍光物質として、EuまたはEuおよびMnで付活したアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体 $((Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3(F, Cl, Br):Eu, Mn)$ 、アルカリ土類金属アルミン酸塩系蛍光体 $(SrAl_2O_4:Eu, Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu(Mn), CaAl_2O_4:Eu(Mn), BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, BaMg_2Al_{16}O_{12}:Eu, Mn, および BaMgAl_{10}O_{17}:Eu(Mn))$ 、セリウムで付活さ

れたイットリウム・アルミン酸塩系蛍光体、Eu付活希土類酸硫化物蛍光体 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、および $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$)、Eu付活有機
錯体蛍光体 ($(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、および
5 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{Si}_5\text{N}:\text{Eu}$) から選択される少なくとも1種
を加えることが可能であり、これにより、より詳細な色調を調整可能であると共
に比較的簡単な構成で演色性の高い白色系光を得ることができる。

図面の簡単な説明

10 図1は本発明の発光装置から発光される発光スペクトル例を示す。

図2Aは本発明の発光装置である表面実装型発光装置を示す模式的断面図であり、図2Bは本発明の発光装置である表面実装型発光装置を示す模式的断面図である。

15 図3は本発明の発光装置に用いられる蛍光物質の色度を示したCIEの色度図である。

図4Aは実施例1に用いられる蛍光体の400nm励起による発光スペクトルを示し、図4Bは実施例9に用いられる蛍光体の400nm励起による発光スペクトルを示す。

20 図5Aは実施例1に用いられる蛍光体の455nm発光に対する励起スペクトルを示し、図5Bは実施例9に用いられる蛍光体の455nm発光に対する励起スペクトルを示す。

図6Aおよび図6Bは、それぞれ本発明に用いられる半導体発光素子の発光スペクトルの一例を示す。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的構成について図2により詳述する。図2に示すような表面実装型の発光装置を形成する。発光素子としてLEDチップ1は、図6Bに示す如き発光層として発光ピーク波長が約400nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体発光素子を用いる。より具体的なLEDの素子構造としてサファイ

ア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.9}N層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa_{0.9}N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.9}N層、窒化物半導体であるn型AlGa_{0.9}N層、次に発光層を構成するInGa_{0.9}N層の単一量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGa_{0.9}N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa_{0.9}N層を順次積層させた構成としてある（なお、サファイヤ基板上には低温でGa_{0.9}N層を形成させてなるバッファ層を有している。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）。サファイヤ基板上の窒化物半導体の積層側である同一面において、エッチングによりp型コンタクト層およびn型コンタクト層の表面を露出させる。露出されたn型コンタクト層の上にn電極を帯状に形成し、切除されずに残ったp型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄膜から成る透光性p電極が形成され、さらに透光性p電極の上にはn電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

次に、薄肉部と厚肉部とを有する鉄製パッケージに前記発光素子チップ1を載置する。前記パッケージは、中央部に薄肉部である凹部を有し、該凹部の周囲に延在した厚肉部に絶縁部材2を介して表面にNi/Auメッキされたコバール製リード電極3が一体的に固着されている。前記薄肉部の凹部底面と前記リード電極3の底面はほぼ同一平面上に位置しており、双方とも実装基板に接触可能となるように設計されている。LEDチップ1は、前記凹部内にAg-Sn合金にてダイボンドされる。これにより、点灯時にLEDチップ1から発する熱を前記凹部底面の薄肉部から効率よく実装基板側へ放熱することができる。LEDチップ1の各電極は、リード電極3主面とそれぞれAgワイヤ4にて接続され電氣的導通が取られる。

次に、LEDチップ1の表面および凹部内壁にMnを含むEuで付活されたアルカリ土類金属ホウ酸クロル蛍光体8である(Sr_{0.90}Eu_{0.05}Mn_{0.05})₂B₅O₉ClとSiO₂を有する連続した色変換層を、スプレーコーティングにより形成する。ここで、前記色変換層の形成方法について詳述する。

工程1.

アルキルシリケートとしてメチルシリケート、エチルシリケート、N-プロピ

ルシリケート、N-ブチルシリケート、が使用できるが、本実施の形態では、 SiO_2 を40wt%含むエチルシリケートを縮合させた無色透明のオリゴマー液体を使用する。また、エチルシリケートは、予め触媒存在下において水と反応させて加水分解反応を起こしゾル化させたものを使用する。

5 まず、ゾル状エチルシリケートとエチレングリコールと蛍光物質8とが、重量比が1:1:1の割合で混合された溶液を攪拌し塗布液を調整する。ここで、ゾル状エチルシリケートは乾燥しやすいため、ブタノール、エチレングリコールのような高沸点(100℃~200℃)の有機溶剤と混合することによりゲル化を防止することが好ましい。このように高沸点の有機溶剤と混合すると、ゾル状エチルシリケートのゲル化によるノズル先端部の目詰まりを防止し、作業効率を高めることができる。

10 工程2.

15 上記塗布液を容器に入れ、循環ポンプによって塗布液を容器からノズルに搬送する。塗布液の流量はバルブによって調節する。ここで、ノズルから噴出される霧状の塗布液は、霧状で且つ螺旋状に回転されながら吹き付けられることを特徴とする。具体的には、ノズルの付近では円錐状に噴霧が広がり、ノズルから離れるにつれて円柱状に広がる。これにより、発光素子の上面、側面、および角部の全てを、膜厚がほぼ等しく且つ蛍光物質8が均一に分散されてなる連続した色変換層にて覆うことができ、色むらを改善することができる。また前記色変換層において蛍光物質8は、各蛍光物質粒子8が並列してなる一粒子層であることが好ましく、これにより光の取り出し効率が向上される。本実施の形態では、発光素子の上面からノズル下端までの距離を40~50mmとして円柱状に噴霧が広がった状態の所に発光素子の表面がくるように設置し、塗布液とガスとを発光素子の上面、側面および角、さらに凹部内平面上に噴射することにより、ほぼ均一な膜厚を有し連続した色変換層を形成することができる。

25 また、上記工程は、塗布する場所を加温した状態にて行うことを特徴とする。これにより、エチルシリケートのゾル化にて生成したエタノールや溶剤を、発光素子上に吹き付けた瞬時に飛ばすことができる。これにより、発光素子へ悪影響を与えることなく色変換層を設けることができる。具体的には、加熱されたヒー

ター上に前記パッケージを載置した状態にて、前記塗布液とガスとを発光素子の上面、側面および角、さらに凹部内平面上に噴射しスプレーコーティングする。前記ヒーターの温度は、50℃以上300℃以下の温度に調整されていることが好ましい。

5 工程3.

次に、室温（25℃）に放置し、ゾル状エチルシリケートと空気中の水分とを反応させ、 SiO_2 により蛍光物質8を固着させる。

工程4.

10 次に、300℃の温度で2時間乾燥させる。窒化物系発光素子は350℃以上の温度下に置かれると、発光素子としての性能が低下するため、300℃の温度下で発光素子表面への固着が可能なアルキルシリケートは、蛍光物質8の固着剤として好ましく用いることができる。

15 このように蛍光物質8が塗布されたパッケージ凹部内の水分を十分に排除した後、中央にガラスからなる光取り出し部が設けられたコパール製リッドにて気密封止しシーム溶接を行う。本実施の形態では、蛍光物質8をLEDチップ1近傍に固着させたが、前記光取り出し部の背面または主面に塗布してもよい。これにより、蛍光物質8と発光素子との距離を一定に保つことができ、比較的熱に弱い蛍光物質8を使用しても、発光装置の信頼性を維持することができる。

20 こうして形成された発光装置は、白色系の光を高輝度に発光することが可能な発光ダイオードとすることができる。発光装置の発光スペクトルを図1に示す。これによって色度調整が極めて簡単で量産性、信頼性に優れた発光装置とすることができる。以下、本発明の各構成について詳述する。

<発光素子1>

25 本発明において発光素子1は、共に用いられる蛍光物質8を励起可能な発光波長を発光できる発光層を有する。このような半導体発光素子としてZnSeやGaNなど種々の半導体を挙げることができるが、蛍光物質8を効率良く励起できる短波長が発光可能な窒化物半導体（ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X + Y \leq 1$ ）が好適に挙げられる。また所望に応じて、前記窒化物半導体にボロンやリンを含有させることも可能である。半導体の構造としては、MIS接

合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

5 窒化物半導体を使用した場合、半導体用基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、およびGaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましい。このサファイヤ基板上にMOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。サファイヤ基板上にGaN、AlN、GaAlN等のバッファ層を形成しその上にpn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

10 窒化物半導体を使用したpn接合を有する発光素子例として、バッファ層上に、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成などが
15 挙げられる。

窒化物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化物半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型
20 窒化物半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。電極形成後、半導体ウェハーからチップ状にカットさせることで窒化物半導体からなる発光素子1を形成させる
25 ことができる。

なお本発明では、近紫外領域から短波長可視領域の間に主発光波長を有する発光素子を用い、前記発光素子からの光の一部を吸収して他の波長を発光することが可能な蛍光物質8とを組み合わせることで、色調むらの少ない色変換型発光装置を形成する。ここで、前記蛍光物質8を発光装置にバインダーする際には、比

較的紫外線に強い樹脂や無機物であるガラス等を用いることが好ましい。

＜金属パッケージ 5＞

本実施の形態の発光装置に用いられる金属パッケージ 5 は、発光素子を収納する薄肉部の凹部と、リード電極 3 が配置された厚肉部とからなる。前記凹部の底面と前記リード電極 3 の底面はほぼ同一面上に位置している。

発光装置において、発光素子 1 から発せられる熱の放熱性及びパッケージの小型化を考慮すると、金属パッケージ 5 は薄肉で形成されることが好ましい。一方、パッケージ材料の金属と該金属と隣接する絶縁部材 2 との熱膨張率等の差を緩和させ信頼性を向上させるためには、それぞれの接触面を大きくする必要があり、金属パッケージ 5 は厚肉で形成されることが好ましい。そこで本発明では、発光素子が配置される薄肉部とリード電極 3 を固定する厚肉部とを有する金属パッケージを用い、信頼性の高い発光装置を形成している。

（蛍光物質 8）

本発明の発光装置に用いられる蛍光物質 8 は、半導体発光素子からの発光スペクトルによって効率よく発光可能なものである。蛍光物質 8 は少なくとも紫外領域に励起領域を有することが好ましい。また、蛍光物質 8 は半導体発光素子からの主発光波長が 360 nm よりも長波長の紫外領域の発光スペクトルの少なくとも一部を吸収し、青色に発光する蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加される。このような具体的蛍光物質 8 として、例えば、青色発光を示す Eu で附活された蛍光体の母体に、赤色発光の付活剤である少なくとも Mn を含む、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光物質 8 が挙げられる。

この蛍光物質 8 は次に示す方法で得ることができる。この蛍光物質 8 の構成元素の酸化物もしくは熱分解によって酸化物などになり得る各種化合物と塩化アンモニウムを所定量秤量し、ボールミル等で混合した後、坩堝に入れ、N₂、H₂ の還元雰囲気において、500℃から1000℃の温度で3～7時間焼成する。得られた焼成品を湿式で粉碎、篩後、脱水、乾燥してアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体の粉末を得ることができる。

アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体として $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_2B_5O_9M''$ で表される場合（ただし、MはMg、Ca、Ba、Srから選択される少なくとも

も1種を有し、M' は赤色発光付活剤でありMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種を有し、 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。M'' はF、Cl、Br、Iのハロゲン元素から選択される少なくとも1種を有する。)、xは第一付活剤Eu元素の組成比を示すもので $0.0001 \leq x \leq 0.5$ が好ましく、xが0.0001未満では発光輝度が低下し、xが0.5を越えても濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にある。より好ましくは、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、さらに好ましくは、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ である。また、yはMn、Fe、Cr、Snのうちの少なくとも1種の元素の組成比を示すもので、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \leq y \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0.01 \leq y \leq 0.3$ である。yが0.5を越えると濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にある。

この蛍光物質8は紫外領域から比較的短波長の可視領域（たとえば、主波長が440nm以下）の励起光により青色系～白色系（たとえば、JIS Z8110の慣用色における白色、或いは系統色名図の基本色となる白色）～赤色系の発光色を示すことができる。

特に、図6Aや図6Bに示すような、主波長が比較的長波長の紫外線や短波長可視光によって効率よく高輝度に発光可能であると共に赤色成分をも十分含むことから、平均演色性指数Raが90以上の良好な演色性を得ることもできる。

図3は、本発明の実施例1乃至4で用いられる蛍光物質8の365.0nm励起による発光色例を示すCIEの色度図である。この図から本願発明に用いられる蛍光物質8の組成比を変えることで、発光装置から発光される光を青色系～白色系～赤色系に種々変化させ色調を調整することができることが分かる。

即ち、MがSrの場合、450nm付近にピークを持つEu²⁺の発光により発光色は青色を発光するが、M'のMnでyの値を大きくするとMnの赤色発光により蛍光物質8の発光色は青色～白色系～赤色系の発光色を示す。MがCaの場合もEu、Mn量に同様な変化を示すが、MがBaの場合は発光色の変化は少ない。

図4Aは実施例1に用いられる蛍光物質8の400nm励起による発光スペクトルを示し、図5Aは本発明の実施例1で用いられる蛍光物質8の455nm発

光に対する励起スペクトルを示したものであり、590 nm発光により励起しても同様の励起スペクトルが得られる。この図から本発明に用いられるこの蛍光物質8は長波長紫外線から比較的短波長可視光（例えば、250乃至425 nm）で効率よく励起され、発光色はJIS Z 8110でいうところの基本色名白色の領域に含まれることが分かる。なお、この蛍光物質8は紫外線全域で効率よく励起されることから、短波長紫外線用としようも有効に利用されうるものとして期待することができる。

図4Bは本発明の実施例9で用いられる蛍光物質8の400 nm励起による発光スペクトルを示したものであり、図5Bは本発明の実施例9で用いられる蛍光物質8の455 nm発光に対する励起スペクトルを示したものであり、590 nm発光により励起しても同様の励起スペクトルが得られる。

さらに、本発明の発光装置で使用される蛍光物質8は、所望に応じてEuに加えTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、およびPrから選択される1種を含有させることもできる。

また、本発明の発光装置は、半導体発光素子から発光される少なくとも紫外領域の光により励起可能でかつ青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなる第一の蛍光物質に加え、前記半導体発光素子と前記第一の蛍光物質の両方の発光スペクトルと異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質を用いても良い。前記第二の蛍光物質の励起源は、半導体発光素子または第一の蛍光物質、または半導体発光素子と第一の蛍光物質の両方であってもよい。また前記第二の蛍光物質は、青色領域から赤色領域の間の光を発光することが好ましく、これにより様々な中間色を発光することが可能な発光装置が得られる。1

また、前記第一の蛍光物質および前記第二の蛍光物質は、それぞれ一種類であってもよいし、また、二種類以上を用いていてもよい。これにより、発光スペクトルの組み合わせが無限大に広がり、演色性、発光輝度などの特性の優れた発光装置とすることができる。しかも、それらが互いに補色となる場合は、効率よく白色発光させることが可能である。また、第二の蛍光物質が、第一の蛍光物質によって励起される場合であって、第一の蛍光物質を二種類以上用いているときは、それら第一の蛍光物質のすべてが第二の蛍光物質の励起源となっていなくて

もよく、第一の蛍光物質うちのいずれかが、第二の蛍光物質を励起させることができればよい。また、第一及び第二の蛍光物質が、それぞれ一種類であっても二種類以上であっても、第一の蛍光物質と第二の蛍光物質とが補色となるようにすることもできる。これにより、より演色性に優れた発光装置とする事ができる。

5 また、第一及び第二の蛍光物質のどちらかを二種類以上用いて互いに補色となる場合に比べて、色むらを抑制する事ができる。たとえば、第一の蛍光物質を二種類用い、それらが互いに補色となる場合、どちらかの蛍光物質が熱などにより劣化した場合、色調のバランスが崩れてしまい、色調が経時変化する。これは、第二の蛍光物質を二種類以上用いてそれらが互いに補色となる場合においても同様
10 である。

第二の蛍光物質の具体例として、青色～青緑色～緑色光を吸収して赤色が発光可能な蛍光物質である、Eu及び／又はCrで付活されたサファイヤ（酸化アルミニウム）蛍光体、Eu及び／又はCrで付活された窒素含有CaO-Al₂O₃-SiO₂蛍光体（オキシナイトライド蛍光硝子）、M_xSi_yN_z:Eu（ただし、
15 MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有し、 $z = 2/3x + 4/3y$ である。）などを挙げることができる。これにより、第一の蛍光物質から発光される光と該第一の蛍光物質から発光される光により励起され得られる第二の蛍光物質から発光される光との混色により、さらに赤味成分の充実した演色性の高い発光が得られる。このように演色性に優れた白色光は、医療
20 用の照明機具や複写機におけるフラッシュなどの用途に好ましく用いることができる。

また他の第二の蛍光物質の具体例として、青色～青緑色～緑色光を吸収して黄色光が発光可能な、一般式 $(Y_zGd_{1-z})_3Al_5O_{12}:Ce$ （但し、 $0 < z \leq 1$ ）や一般式 $(Re_{1-a}Sm_a)_3Re'_5O_{12}:Ce$ （但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、
25 Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。）で示されるCeで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質フォトルミネッセンス蛍光体を挙げることができる。この蛍光物質は、結晶中にGd（ガドリニウム）を含有す

ることにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。さらに、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Eu、およびPr等を含むこともできる。

しかも、ガーネット（ざくろ石型）構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。Yの一部をGdで置換する場合、Gdへの置換を1割未満にし、且つCeの含有（置換）率を0.03から1.0にすることが好ましい。Gdへの置換が2割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ceの含有量を増やすことで赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると温度特性が良好となり発光ダイオードの信頼性を向上させることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能な発光装置を形成することができる。

このようなフォトルミネセンス蛍光体は、Y、Gd、Al、及びCeの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

本発明の発光装置において、上記蛍光物質に加え、EuまたはEuおよびMnで付活したアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体（Sr, Ca, Ba, Mg）

$(\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}) : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、アルカリ土類金属アルミン
 酸塩系蛍光体 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu} (\text{Mn})$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu} (\text{Mn})$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{12} : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、および $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu} (\text{Mn})$ 、 Eu 及び／又は Cr で
 付活された窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 蛍光体 (オキシナイトライド蛍
 光硝子)、 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z : \text{Eu}$ (ただし、 M は Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Zn から
 選択される少なくとも1種を有し、 $z = 2/3x + 4/3y$ である。)、 Eu 付活
 希土類酸硫化物蛍光体 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、および $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$)、 Eu 付活有機錯体蛍光体 ($(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_5 (\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、および $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{Si}_5\text{N} : \text{Eu}$) から選
 択される少なくとも1種の蛍光物質を用いることも可能である。これにより、所
 望とする様々は発光色を容易に得ることができる。

本発明の発光装置において、複数の蛍光物質を使用する場合、前記複数の蛍光
 物質を均一混合して配置しても良いし、各蛍光物質ごとに積層して配置させても
 良い。

また、蛍光物質の粒径は $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましく
 は $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である。さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ である。 $15\mu\text{m}$
 より小さい粒径を有する蛍光物質は、比較的凝集体を形成しやすい傾向に
 ある。また粒径範囲により蛍光物質は光の吸収率及び変換効率が高く且つ励起波
 長の幅が広い。このように、光学的に優れた特徴を有する大粒径蛍光物質を含有
 させることにより、発光素子の主波長周辺の光をも良好に変換し発光することが
 でき、発光装置の量産性を向上することもできる。

ここで粒径とは、体積基準粒度分布曲線により得られる値である。体積基準粒
 度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるもので、具
 体的には、気温 25°C 、湿度 70% の環境下において、濃度が 0.05% である
 ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布
 測定装置 (SALD-2000A) により、粒径範囲 $0.03\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$

にて測定することができる。この体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値を中心粒径といい、本発明で用いられる蛍光物質の中心粒径は15 μm ~ 50 μm の範囲であることが好ましくこれにより高い輝度光が得られる。また、この中心粒径値を有する蛍光物質が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20% ~ 50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光物質を用いることにより、より色むらが抑制され良好な色調を有する発光装置が得られる。

蛍光物質の配置場所は、発光素子との位置関係において種々の場所に配置することができる。即ち、発光素子の発光面側に直接載置しても良いし、発光素子をパッケージにダイボンドするダイボンド材料中や発光素子を被覆するモールド材料中に含有したり、あるいはパッケージや封止部材であるリッドの表面に塗布しても良い。このように蛍光物質は、発光素子に直接または間接的に載置することができる。

本発明の発光装置において、蛍光物質は、有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のバインダーにて付着させることができる。

バインダーとして有機物を使用する場合、具体的材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂が好適に用いられる。特にシリコーン樹脂を用いると信頼性に優れ且つ蛍光物質の分散性を向上させることができ好ましい。またエラストマー状またはゲル状の部材を用いると、耐熱応力に優れた発光装置が得られる。

また、バインダーとして無機物を使用することもできる。具体的方法として、沈降法やゾルーゲル法等を用いることができる。例えば、蛍光物質、シラノール ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、スラリーをノズルから吐出させた後、300℃にて3時間加熱してシラノールを SiO_2 とし、蛍光物質を所望の場所に固着させることができる。特に、リッドの窓部7に蛍光物質を付着させる場合、窓部7の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光物質を良好に窓部に密着させることができ好ましい。

また、無機物である結着剤をバインダーとして用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり且つ紫外から可視領域のふ

く射線に対して吸収が少なくバインダー中にて極めて安定であることが好ましく、沈殿法により得られた細かい粒子であるアルカリ土類のほう酸塩が適している。

また、大きい粒径を有する蛍光物質を付着させる場合、融点が高くても粒子が超微粉体である結着剤、例えば、シリカ、アルミナ、あるいは沈殿法で得られる細かい粒度のアルカリ土類金属のピロりん酸塩、正りん酸塩などを使用することが好ましい。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。

ここで、結着剤の塗布方法について述べる。結着剤は、結着効果を十分に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎スラリー状とした結着剤スラリーを用いることが好ましい。ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イオン水に少量の粘結剤を溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを1 w t %含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。

このようにして得られた結着剤スラリーに蛍光物質を含有させて塗布液を作製する。塗布液中のスラリーの添加量は、塗布液中の蛍光物質量に対してスラリー中の結着剤の総量が1～3 % w t 程度とすることができる。光束維持率の低下を抑制するため、結着剤の添加量が少ない法が好ましい。このような塗布液を前記窓部の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最後に400℃～700℃の温度でベーキングを行い、ビヒクルを飛散させることにより所望の場所に蛍光物質層が結着剤にて付着される。

<拡散剤>

更に、本発明において、上記の色変換部材中に蛍光物質と共に拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、軽質もしくは重質炭酸カルシウム等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光装置が得られる。

ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が1 nm以上5 μm未満のものをいう。1 μm以上5 μm未満の拡散剤は、発光素子及び蛍光物質からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光物質を用いることにより生じやすい色むらを抑制することができ好ましい。また、発光スペクトルの半値幅を狭めることがで

き、色純度の高い発光装置が得られる。また、1 nm以上1 μ m未満の拡散剤は、発光素子からの光波長に対する干渉効果が低い反面、透明度が高く、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることができる。これにより、ポッティング等により色変換部材を配置させる場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光物質をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光物質を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせて用いることができる。

<フィラー>

更に、本発明において、色変換部材中に蛍光物質に加えてフィラーを含有させても良い。具体的な材料は拡散剤と同様であるが、拡散剤と中心粒径が異なり、本明細書においてフィラーとは中心粒径が5 μ m以上100 μ m以下のものをいう。このような粒径のフィラーを透光性樹脂中に含有させると、光散乱作用により発光装置の色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができる。これにより高温下での使用においても、発光素子と外部電極とを電気的に接続しているワイヤーの断線や前記発光素子底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができる信頼性の高い発光装置が得られる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする場所内に封止部材を形成することができ歩留まり良く量産することが可能となる。

また、フィラーは蛍光物質と類似の粒径及び／又は形状を有することが好ましい。ここで、本明細書において類似の粒径とは、各粒子の中心粒径差が20%未満の場合をいい、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円形度（円形度＝粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ／粒子の投影の周囲長さ）の値の差が20%未満の場合をいう。このようなフィラーを用いることにより、蛍光物質とフィラーが互いに作用し合い、バインダー中にて蛍光物質を良好に分散させることができ色むらが抑制される。さらに、蛍光物質及びフィラーは、共に中心粒径が15 μ m～50 μ m、より好ましくは20 μ m～50 μ mであると好ましく、このように粒径を調整することにより、各粒子間に好ましい間隔を設けて配置させることができる。これにより光の取り出し経路が確保され、フィラー混入

による光度低下を抑制しつつ指向特性を改善させることができる。

以下、本発明に係る実施例の発光装置について詳述する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1.

5 図2に示すような表面実装型の発光装置を形成する。LEDチップ1は、発光層として発光ピークが紫外域にある400nmのInAlGa_N半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より具体的にはLEDチップ1は、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させることができる。ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgを切り替えることによってn型窒化物半導体やp型窒化物半導体となる層を形成させる。

15 LEDチップ1の素子構造としてはサファイヤ基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_N層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa_N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_N層、n型クラッド層となるSiが含有されたAlGa_N層、次に発光層として井戸層を構成するAlInGa_N層、井戸層よりもAl含有量が多いバリア層となるAlInGa_N層を1セットとし5セット積層させた多重量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGa_N層、静電耐圧を高めるGa_N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa_N層を順次積層させた構成としてある。（なお、サファイヤ基板上には低温でGa_N層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）。

25 詳細に記載すると、2インチφ、(0001)C面を主面とするサファイヤ基板上に、500℃にてGa_Nよりなるバッファ層を200Åの膜厚にて成長させた後、温度を1050℃にしてアンドープGa_N層を5μmの膜厚にて成長させる。尚、この成長させる膜厚は、5μmに限定されるものではなく、バッファ層よりも厚い膜厚で成長させて、10μm以下の膜厚に調整することが望ましい。次に、このアンドープGa_N層の成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、こ

のGaN層の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD装置によりストライプ幅 $15\mu\text{m}$ 、ストライプ間隔（窓部） $5\mu\text{m}$ の SiO_2 よりなるマスクを $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。マスクを形成後、ウェーハを再度反応容器内にセットし、 1050°C で、アンドープGaNを $10\mu\text{m}$ の膜厚に成長させる。

5 アンドープGaN層の結晶欠陥は $10^{10}/\text{cm}^2$ 以上であるが、GaN層の結晶欠陥は $10^6/\text{cm}^2$ 以上である。

次に、n型コンタクト層、およびn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成する。まず、 1050°C で、同じく原料ガスTMG、アンモニアガス、不純物ガスにシランガスを用い、Siを $4.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGaNよりなる

10 n型コンタクト層を $2.25\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。次に、シランガスのみを止め、 1050°C で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を 75\AA の膜厚で成長させ、続いて同温度にてシランガスを追加しSiを $4.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGaN層を 25\AA の膜厚で成長させる。このようにして、

15 75\AA のアンドープGaNからなるA層と、SiドープGaN層を有する 25\AA のB層とからなるペアを成長させる。そしてペアを25層積層して 2500\AA 厚として、超格子構造の多層膜よりなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる。

次に、アンドープGaNよりなる障壁層を 250\AA の膜厚で成長させ、続いて温度を 800°C にして、TMG、TMI、アンモニアを用いアンドープInGa

20 Nよりなる井戸層を 30\AA の膜厚で成長させる。そして、障壁+井戸+障壁+井戸+……+障壁の順で障壁層を7層、井戸層を6層、交互に積層して、総膜厚 1930\AA の多重量子井戸構造よりなる活性層を成長させる。

次に、p側多層膜クラッド層及びp型コンタクト層からなるp型層を形成する。まず、温度 1050°C でTMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型

25 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第3の窒化物半導体層を 40\AA の膜厚で成長させ、続いて温度を 800°C にして、TMG、TMI、アンモニア、 Cp_2Mg を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ よりなる第4の窒化物半導体層を 25\AA の膜厚で成長させる。そしてこれらの操作を繰り返し、第3

+第4のい順で交互に5層ずつ積層し、最後に第3の窒化物半導体層を40 Åの膜厚で成長させた超格子構造の多層膜よりなるp側多層膜クラッド層を365 Åの膜厚で成長させる。続いて1050℃で、TMG、アンモニア、Cp2Mgを用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaNよりなるp側コンタクト層を700 Åの膜厚で成長させる。

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

次に、エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。具体的には、ウェーハを反応容器から取り出し、表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE（反応イオンエッチング）装置にてp型窒化ガリウム系化合物半導体層側からエッチングを行い、n型コンタクト層の表面を露出させる。

各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させる。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。具体的には、エッチング後、p型層のほぼ全面を覆うように、膜厚110 Åの透光性p電極（Ni/Au=60/50）と、そのp電極の上に膜厚0.5 μmのAuよりなり、延長導線部を3本有する台座電極を発光素子の角部に辺に沿って形成する。一方、エッチングにより露出させたn側コンタクト層の表面には、前記台座電極と対向するようにWとAlを含むn電極を形成する。出来上がった半導体ウエハーにスクライブラインを引いた後、外力により分割させLEDチップ1を形成させる。

一方、発光装置の筐体として、中央部に凹型の薄肉部と、該薄肉部から縁へ延在した厚膜部とを有し、該厚膜部に設けられた貫通孔にガラス2を介して気密絶縁的にリード電極3が挿入固定されてなる鉄製パッケージ5を用いる。また、前記鉄製パッケージは、前記凹部を介して前記リード電極と対称な場所の底面側に支持部14を有する。前記支持部は前記鉄製パッケージの主面側からプレス加工を施すことにより容易に形成することができる。これにより、パッケージの安定性が向上し、安定した光学特性が得られる。また前記リード電極3の表面にはNi/Ag層がメッキされている。

このようにして構成されたパッケージの凹部内に、Ag-Sn合金にてLEDチップ1をダイボンドする。次に、ダイボンドされたLEDチップ1の各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極3とをそれぞれAgワイヤ4にて電氣的導通を取る。

5 次に、蛍光物質は原料として SrCO_3 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い($\text{Sr}_{0.90}$ 、 $\text{Eu}_{0.05}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}$) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する。ただし、 NH_4Cl は組成比の仕込みに対し2倍量を仕込むのが好ましい(SrCO_3 : 265.7g、 H_3BO_3 : 309.1g、 Eu_2O_3 : 17.6g、 MnCO_3 : 11.5g、 NH_4Cl : 106.9g)。

10 上記原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この混合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気中にて $500^\circ\text{C}/\text{hr}$ で 1000°C まで昇温し、恒温部 1000°C で3時間焼成する。得られた焼成品を水中で粉碎、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末8を得る。

15 得られた蛍光物質8とゾル状エチルシリケートとエチレングリコールとの重量比が1:1:1の割合で混合された溶液を攪拌して調整された塗布液を、LEDチップ1が載置されたパッケージ5を 200°C の温度に調整されたヒーター上に載置した状態にて前記LEDチップ1の表面およびパッケージ5凹部内壁上にスプレーコーティングする。一度室温に放置した後、 300°C の温度で2時間加熱乾燥させることにより色変換部材を構成する。

20 次に、パッケージ5の凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部7を有するコパール製リッド6にて前記凹部を封止しシーム溶接を行い発光装置を形成させることができる。以上のように構成された発光装置は、全てが無機物にて構成されているため、高い放熱性と有すると共に近視外や紫外線に対する耐光性にも優れている。

25 このような発光装置の色度座標は $(x, y) = (0.329, 0.271)$ の色調とすることができる。また発光効率は20mAの駆動で $25.2\text{m}/\text{W}$ である。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例2の発光装置では約217%となる。また365nmの励起光を発光する発光素子を

用いた発光装置では、色度座標を $(x, y) = (0.330, 0.272)$ とすることができ発光輝度は約147%となる。

比較例1.

本発明の蛍光物質にかえて、同じ色度を出すために発光色が青色の $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、緑色の $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu, Mn}$ 、赤色の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を混合して、実施例1と同じ色度にしたものを100%とした以外は実施例1と同様にして発光装置を構成する。

実施例2.

実施例1の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.94}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.210, 0.103)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で23.91m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例2の発光装置では約206%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.211, 0.105)$ とすることができ発光輝度は約139%となる。

実施例3.

実施例1の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.92}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.03})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.284, 0.210)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で24.71m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例3の発光装置では約213%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.285, 0.212)$ とすることができ発光輝度は約144%となる。

実施例4.

実施例1の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.85}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座

標が $(x, y) = (0.374, 0.321)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で26.11m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例4の発光装置では約225%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.375, 0.323)$ とすることができ発光輝度は約148%となる。

実施例5.

実施例1の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.92}, \text{Eu}_{0.03}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.314, 0.263)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で24.41m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例5の発光装置では約210%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.315, 0.265)$ とすることができ発光輝度は約140%となる。

実施例6.

実施例1の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.85}, \text{Eu}_{0.10}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.337, 0.278)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で25.81m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例6の発光装置では約222%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.338, 0.280)$ とすることができ発光輝度は約150%となる。

実施例7.

原料として CaCO_3 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する。

CaCO_3 : 180.1g、 H_3BO_3 : 309.1g、 Eu_2O_3 : 17.6g、
 MnCO_3 : 11.5g、 NH_4Cl : 106.9g

上記原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この御合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、N₂、H₂の還元雰囲気中にて500℃/hrで1000℃まで昇温し、恒温部1000℃で3時間焼成する。得られた焼成品を水中で粉碎、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の
5 蛍光体粉末を得る。

この蛍光物質を用いた以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標は(x, y) = (0.318, 0.247)の色調とすることができる。また発光効率は20mAの駆動で23.5lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例7の発光装置では約202%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を(x, y) = (0.320, 0.250)とすることができ発光輝度は約132%となる。
10

本実施例は、実施例1において蛍光物質の原料をSrCO₃の変わりにCaCO₃を使用したものであるが、SrCO₃の変わりにMgCO₃を原料として使用した場合も、上記と同様の手法により(Mg_{0.90}, Eu_{0.05}, Mn_{0.05})₂B₅O₉Clを得ることができ、同様に発光装置に使用することができる。
15

実施例8.

実施例7の蛍光物質において、原料のCaCO₃、MnCO₃、及びEu₂O₃の量を変えて(Ca_{0.94}, Eu_{0.05}, Mn_{0.01})₂B₅O₉Clの組成比となるように調整、混合する以外は実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.190, 0.091)となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で21.8lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例8の発光装置では約188%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を(x, y) = (0.191, 0.092)とすることができ発光輝度は約124%となる。
20

実施例9.

実施例7の蛍光物質において、原料のCaCO₃、MnCO₃、及びEu₂O₃の量を変えて(Ca_{0.92}, Eu_{0.05}, Mn_{0.03})₂B₅O₉Clの組成比となるように調整、混合する以外は実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.263, 0.193)となる色調が得られる。また発
25

光効率 $\times 20$ mAの駆動で 22.91 m/Wである。比較例1の発光輝度を 100% とすると 400 nmの励起による実施例9の発光装置では約 197% となる。 365 nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.265, 0.195)$ とすることができ発光輝度は約 139% となる。

5 実施例10.

実施例7の蛍光物質において、原料の CaCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Ca}_{0.85}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.352, 0.300)$ となる色調が得られる。また発光効率 $\times 20$ mAの駆動で 23.31 m/Wである。比較例1の発光輝度を 100% とすると 400 nmの励起による実施例10の発光装置では約 201% となる。 365 nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.355, 0.302)$ とすることができ発光輝度は約 133%

15 実施例11.

実施例7の蛍光物質において、原料の CaCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Ca}_{0.92}, \text{Eu}_{0.03}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.293, 0.241)$ となる色調が得られる。また発光効率 $\times 20$ mAの駆動で 22.21 m/Wである。比較例1の発光輝度を 100% とすると 400 nmの励起による実施例11の発光装置では約 191% となる。 365 nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.295, 0.243)$ とすることができ発光輝度は約 128%

20 実施例12.

実施例7の蛍光物質において、原料の CaCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Ca}_{0.85}, \text{Eu}_{0.10}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.326, 0.252)$ となる色調が得られる。また発光効率 $\times 20$ mAの駆動で 23.81 m/Wである。比較例1の発光輝度を 100% とすると 400 nmの励起による実施例12の発光装置では約 205% とな

る。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.328, 0.255)$ とすることができ発光輝度は約136%

実施例13.

原料として BaCO_3 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い
5 $(\text{Ba}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、
混合する。

BaCO_3 : 355.2g、 H_3BO_3 : 309.1g、 Eu_2O_3 : 17.6g、
 MnCO_3 : 11.5g、 NH_4Cl : 106.9g

上記原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この
10 御合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気
中にて500℃/hrで900℃まで昇温し、恒温部900℃で3時間焼成する。
得られた焼成品を水中で粉碎、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体
粉末を得る。

この蛍光物質を用いる以外は実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色
15 度座標は $(x, y) = (0.362, 0.284)$ の色調とすることができる。
また発光効率は20mAの駆動で16.8lm/Wである。比較例1の発光輝度
を100%とすると400nmの励起による実施例13の発光装置では約14
5%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.365, 0.287)$
とすることができ発光輝度は約95%となる。

実施例14.

原料として SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い
20 $(\text{Sr}_{0.60}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する。

SrCO_3 : 177.1g、 BaCO_3 : 39.5g、 CaCO_3 : 40.0g、
25 H_3BO_3 : 309.1g、 Eu_2O_3 : 17.6g、 MnCO_3 : 11.5g、
 NH_4Cl : 106.9g

上記原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この
御合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気
中にて500℃/hrで1000℃まで昇温し、恒温部1000℃で3時間焼成

する。得られた焼成品を水中で粉碎、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得る。

この蛍光物質を用いる以外は実施例 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標は $(x, y) = (0.324, 0.262)$ の色調とすることができる。

- 5 また発光効率は 20 mA の駆動で 24.31 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100 % とすると 400 nm の励起による実施例 14 の発光装置では約 209 % となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.325, 0.265)$ とすることができ発光輝度は約 141 % となる。

- 10 本実施例では、一般式 $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_2B_5O_9M''$ において、M として Sr、Ba、および Ca の 3 種の元素が選択されてなる蛍光部物質を使用した。Mg、Ca、Ba、Sr の群から少なくとも 1 種が選択されていれば良く、選択数および選択元素はこれに限られるものではない。どの元素を選択した場合も、本実施例と同様の手法により発光装置を形成することができる。

実施例 15.

- 15 実施例 14 の蛍光物質において、原料の $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(Sr_{0.64}, Ba_{0.10}, Ca_{0.20}, Eu_{0.05}, Mn_{0.01})_2B_5O_9Cl$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.203, 0.097)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 22.31 m/W である。
- 20 比較例 1 の発光輝度を 100 % とすると 400 nm の励起による実施例 15 の発光装置では約 192 % となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.204, 0.098)$ とすることができ発光輝度は約 134 % となる。

実施例 16.

- 25 実施例 14 の蛍光物質において、原料の $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(Sr_{0.62}, Ba_{0.10}, Ca_{0.20}, Eu_{0.05}, Mn_{0.03})_2B_5O_9Cl$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.276, 0.201)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 23.71 m/W である。

比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 16 の発光装置では約 204% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.278, 0.203)$ とすることができ発光輝度は約 139% となる。

5 実施例 17.

10 実施例 14 の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.55}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.363, 0.313)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 25.21 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 17 の発光装置では約 217% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.365, 0.316)$ とすることができ発光輝度は約 143% となる。

15 実施例 18.

20 実施例 14 の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.62}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.03}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.317, 0.256)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 23.01 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 18 の発光装置では約 198% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.319, 0.258)$ とすることができ発光輝度は約 131% となる。

25 実施例 19.

実施例 14 の蛍光物質において、原料の SrCO_3 、 MnCO_3 、及び Eu_2O_3 の量を変えて $(\text{Sr}_{0.55}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.10}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.328, 0.269)$ と

なる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で25.0lm/Wである。
比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例19の発
光装置では約215%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を
(x, y) = (0.330, 0.272) とすることができ発光輝度は約144%
となる。

実施例20.

実施例14の蛍光物質において、原料のSrCO₃、BaCO₃、CaCO₃、
H₃BO₃、Eu₂O₃、MnCO₃、及びNH₄Clに加え、さらにSnO₂を原
料として用い、(Sr_{0.59}, Ba_{0.10}, Ca_{0.20}, Eu_{0.05}, Mn_{0.05}, S
n_{0.01})₂B₅O₉Clの組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1
4と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.322、
0.261) となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で21.8
lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起によ
る実施例20の発光装置では約188%となる。365nmの励起による発光装
置では色度座標を(x, y) = (0.324, 0.263) とすることができ発
光輝度は約133%となる。

実施例21.

実施例14の蛍光物質において、原料のSrCO₃、BaCO₃、CaCO₃、
H₃BO₃、Eu₂O₃、MnCO₃、及びNH₄Clに加え、さらにFe₂O₃を原
料として用い、(Sr_{0.59}, Ba_{0.10}, Ca_{0.20}, Eu_{0.05}, Mn_{0.05}, F
e_{0.01})₂B₅O₉Clの組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1
4と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.342、
0.281) となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で21.9
lm/Wである。比較例1の発輝度を100%とすると400nmの励起による
実施例21の発光装置では約189%となる。365nmの励起による発光装置
では色度座標を(x, y) = (0.345, 0.285) とすることができ発光
輝度は約121%となる。

実施例22.

実施例14の蛍光物質において、原料のSrCO₃、BaCO₃、CaCO₃、

H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、及び NH_4Cl に加え、さらに Cr_2O_3 を用い、 $(\text{Sr}_{0.59}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05}, \text{Cr}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例14と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.343, 0.278)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で22.31m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例22の発光装置では約192%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.345, 0.280)$ とすることができ発光輝度は約125%となる。

実施例23.

実施例1の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の全量を NH_4Br に置換し、 $(\text{Sr}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様にて発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.344, 0.291)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で27.41m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例23の発光装置では約236%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.345, 0.293)$ とすることができ発光輝度は約155%となる。

本実施例では、原料として NH_4Cl の置換原料として NH_4Br を用いるが、前記置換原料として NH_4F 又は NH_4I を同様の方法にて用いることができる。

実施例24.

実施例1の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4F に置換し、 $(\text{Sr}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.5}\text{F}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.313, 0.255)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で23.31m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例24の発光装置では約201%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.315, 0.257)$ とすることができ発光輝度は約138%となる。

実施例 25.

実施例 1 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4I に置換し、 $(\text{Sr}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.327, 0.270)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20mA の駆動で 20.71m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400nm の励起による実施例 25 の発光装置では約 178% となる。365nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.329, 0.271)$ とすることができ発光輝度は約 120% となる。

実施例 26.

実施例 1 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の一部量を NH_4Br および NH_4F に置換し、 $(\text{Sr}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.3}\text{F}_{0.3}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.326, 0.266)$ の色調とすることができる。また発光効率は 20mA の駆動で 24.91m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400nm の励起による実施例 26 の発光装置では約 214% となる。365nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.328, 0.268)$ とすることができ発光輝度は約 144% となる。

実施例 27.

実施例 7 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の全量を NH_4Br に置換し、 $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 7 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.337, 0.285)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20mA の駆動で 2581m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400nm の励起による実施例 27 の発光装置では約 222% となる。365nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.339, 0.287)$ とすることができ発光輝度は約 147% となる。

実施例 28.

実施例 7 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4F に置換し、 $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.5}\text{F}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 7 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.308, 0.250)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 22.11 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 28 の発光装置では約 130% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.310, 0.252)$ とすることができ発光輝度は約 190% となる。

実施例 29.

実施例 7 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4I に置換し、 $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 7 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.321, 0.264)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 19.41 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 29 の発光装置では約 167% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.324, 0.266)$ とすることができ発光輝度は約 112% となる。

実施例 30.

実施例 7 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の一部量を NH_4Br および NH_4F に置換し、 $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.3}\text{F}_{0.3}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 7 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.321, 0.260)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 23.81 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 30 の発光装置では約 205% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.323, 0.263)$ とすることができ発光輝度は約 136% となる。

実施例 31.

実施例 14 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の全量を NH_4Br

に置換し、 $(\text{Sr}_{0.60}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_{19}\text{Br}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例14と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.338, 0.286)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で24.61m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例31の発光装置では約227%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.340, 0.288)$ とすることができ発光輝度は約149%となる。

実施例32.

実施例14の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4F に置換し、 $(\text{Sr}_{0.60}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_{19}\text{Cl}_{0.5}\text{F}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は実施例14と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.310, 0.249)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で22.91m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例32の発光装置では約197%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.312, 0.251)$ とすることができ発光輝度は約133%となる。

実施例33.

実施例14の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の半分量を NH_4I に置換し、 $(\text{Sr}_{0.60}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_{19}\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例14と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.320, 0.264)$ となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で19.91m/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例33の発光装置では約171%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.322, 0.266)$ とすることができ発光輝度は約116%となる。

実施例34.

実施例 14 の蛍光物質において、一原料である NH_4Cl の一部量を NH_4Br および NH_4F に置換し、 $(\text{Sr}_{0.60}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.3}\text{F}_{0.3}$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標は $(x, y) = (0.320, 0.262)$ の色調とすることができる。また発光効率は 20 mA の駆動で 24.31 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 34 の発光装置では約 209% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.322, 0.264)$ とすることができ発光輝度は約 139% となる。

本実施例では、一般式 $(\text{M}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{M}'_y)_2\text{B}_5\text{O}_9\text{M}''$ において、 M'' が Cl 、 Br 、および F の 3 種の元素が選択されてなる蛍光部物質を使用した。ハロゲン元素から少なくとも 1 種が選択されていれば良く、選択元素数および選択元素の種類はこれに限られるものではない。どの元素を選択した場合も、本実施例と同様の手法により発光装置を形成することができる。

実施例 35.

実施例 1 において色変換部材が、 $(\text{Sr}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 蛍光体と、第二の蛍光物質として上記 LED チップ 1 の励起光により緑色に発光することが可能な $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以外は、実施例 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.325, 0.333)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 32.11 m/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 35 の発光装置では約 242% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.323, 0.335)$ とすることができ発光輝度は約 162% となる。

実施例 36.

実施例 4 において色変換部材が、 $(\text{Sr}_{0.85}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 蛍光体と、上記 LED チップ 1 の励起光により青緑色に発光することが可能な $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 蛍光体とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以外は、実施例 4 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が (x, y)

= (0.324, 0.330) となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で30.8lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例36の発光装置では約255%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を(x, y) = (0.328, 0.333) と
5 することができ発光輝度は約171%となる。

実施例37.

実施例7において色変換部材が、 $(\text{Ca}_{0.90}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9$ Cl蛍光体と、上記LEDチップ1の励起光により緑色に発光することが可能な $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以
10 外は、実施例7と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.320, 0.327) となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で31.1lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例37の発光装置では約240%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を(x, y) = (0.318, 0.330) とすること
15 ことができ発光輝度は約158%となる。

実施例38.

実施例10において色変換部材が、 $(\text{Ca}_{0.85}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9$ Cl蛍光体と、上記LEDチップ1の励起光により青緑色に発光することが可能な $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 蛍光体とが混合分散されてなる塗布液にて形成され
20 る以外は、実施例10と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が(x, y) = (0.324, 0.328) となる色調が得られる。また発光効率は20mAの駆動で29.8lm/Wである。比較例1の発光輝度を100%とすると400nmの励起による実施例38の発光装置では約239%となる。365nmの励起による発光装置では色度座標を(x, y) = (0.324, 0.329) とすること
25 ことができ発光輝度は約160%となる。

実施例39.

実施例14において色変換部材が、 $(\text{Sr}_{0.06}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.05})_2\text{B}_5\text{O}_9$ Cl蛍光体と、第二の蛍光物質として上記LEDチップ1の励起光により緑色に発光することが可能な $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体

とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以外は、実施例 14 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.320, 0.327)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 31.5 lm/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 39 の発光装置では約 259% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.320, 0.328)$ とすることができ発光輝度は約 169% となる。

実施例 40.

実施例 17 において色変換部材が、 $(\text{Sr}_{0.55}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Ca}_{0.20}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.10})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 蛍光体と、第二の蛍光物質として上記 LED チップ 1 の励起光により青緑色に発光することが可能な $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 蛍光体とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以外は実施例 17 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標は $(x, y) = (0.319, 0.330)$ の色調とすることができる。また発光効率は 20 mA の駆動で 30.8 lm/W である。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 40 の発光装置では約 256% となる。365 nm の励起による発光装置では色度座標を $(x, y) = (0.320, 0.333)$ とすることができ発光輝度は約 167% となる。

実施例 41.

実施例 8 において色変換部材が、 $(\text{Ca}_{0.94}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ である第一の蛍光体と、第二の蛍光物質として前記第一の蛍光体から発光される光により励起され黄色光を発光することが可能な $(\text{Y}_{0.08}\text{Gd}_{0.200})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ とが混合分散されてなる塗布液にて形成される以外は、実施例 8 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.325, 0.334)$ の色調とすることができる。また発光効率は 20 mA の駆動で 25.8 lm/W である。本実施例では、実施例 8 において上記第二の蛍光物質を添加してなる発光装置を形成したが、実施例 1 から実施例 40 に記載された発光装置においても、色変換部材に上記第二の蛍光物質を同様の方法にて含有させることができる。

実施例 4 2.

実施例 4 1 において、第一の蛍光体が $(\text{Ca}_{0.64}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Sr}_{0.20}, \text{Eu}_{0.50}, \text{Mn}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ である以外は実施例 4 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.323, 0.338)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 25.71 m/W である。

実施例 4 3.

実施例 4 1 において、第一の蛍光体が $(\text{Ca}_{0.64}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Sr}_{0.20}, \text{Eu}_{0.50}, \text{Sn}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ である以外は実施例 4 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.323, 0.338)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 23.51 m/W である。

実施例 4 4.

実施例 4 1 おいて、第一の蛍光体が $(\text{Ca}_{0.64}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Sr}_{0.20}, \text{Eu}_{0.50}, \text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ である以外は実施例 4 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.322, 0.333)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 24.81 m/W である。

実施例 4 5.

実施例 4 1 おいて、第一の蛍光体が $(\text{Ca}_{0.64}, \text{Ba}_{0.10}, \text{Sr}_{0.20}, \text{Eu}_{0.50}, \text{Cr}_{0.01})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ である以外は実施例 4 1 と同様にして発光装置を形成すると、色度座標が $(x, y) = (0.324, 0.335)$ となる色調が得られる。また発光効率は 20 mA の駆動で 23.91 m/W である。

産業上の利用可能性

本発明の構成とすることにより、半導体発光素子の利点を活かし、高輝度で且つ演色性に優れた光を発光することが可能な発光装置を歩留まり良く得ることができる。これにより、医療用の照明器具や複写機のフラッシュ等、演色性が求められる照明用途の光源として用いることが可能となる。特に、本発明の蛍光物質は、ピークの半値幅が広くかつ相対発光効率の高い波長付近における曲線はほぼフラットである励起スペクトルを有しているので、半導体発光素子からの発光スペクトルのバラツキによって生ずる色調むらを改善することができる。また、比

較的簡単な構成で量産性よく発光装置を構成させることが可能となる。長波長の成分を比較的容易に取り出すことができると共に演色性の優れた発光装置とすることができる。白色を発光可能であると共に所望の中間色が高輝度可能で有り微妙な色調を調整可能な発光装置とすることもできる。

請 求 の 範 囲

1. 半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光物質とを有する発光装置であって、

5 前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

前記蛍光物質は青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなることを特徴とする発光装置。

10 2. 前記蛍光物質は、赤色発光の付活剤の添加量によって発光波長が調整可能であることを特徴とする請求項1記載の発光装置。

3. 前記半導体発光素子は、主発光波長が360nmよりも長波長の紫外領域を発することを特徴とする請求項1乃至2記載の発光装置。

4. 半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光物質とを有する発光装置であって、

15 前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

前記蛍光物質は、少なくともMg、Ca、Ba、Srから選択される1種を含むMで代表される元素と、少なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される1種を含むM'で代表される元素と、を有するアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体であることを特徴とする発光装置。

20 5. 前記半導体発光素子の発光層は、少なくともInとGaを含む窒化物半導体であることを特徴とする請求項1或いは請求項4に記載の発光装置。

6. 前記半導体発光素子の発光層は、少なくともGaとAlを含む窒化物半導体であることを特徴とする請求項1或いは請求項4に記載の発光装置。

25 7. 前記半導体蛍光体は、少なくともMnを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体であることを特徴とする請求項4乃至請求項6記載の発光装置。

8. 前記蛍光体は $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_2B_5O_9M''$ で表されることを特徴とする請求項4乃至請求項7に記載の発光装置。

ただし、MはMg、Ca、Ba、Srから選択される少なくとも1種と、M'はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種とを有し、 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。M''はF、Cl、Br、Iのハロゲン元素から選択される少なくとも1種を有する。

- 5 9. 半導体発光素子と、該半導体発光素子からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する第一の蛍光物質とを有する発光装置であって、

前記半導体発光素子は少なくとも近紫外領域から短波長可視領域の間に発光スペクトルを有すると共に、

- 10 前記第一の蛍光物質は、青色発光蛍光体の母体に赤色発光の付活剤が添加されてなり、

前記第一の蛍光物質から発光される光の少なくとも一部を青色領域から赤色領域の間の波長を有する光に変換可能な第二の蛍光物質を有し、

- 15 前記第一の蛍光物質から発光される光と前記第二の蛍光物質から発光される光との混色により白色系領域の波長を有する光を発光することを特徴とする発光装置。

10. 前記蛍光物質に加え、EuまたはEuおよびMnで付活したアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体 $((Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_5(PO_4)_3(F, Cl, Br, I):Eu, Mn)$ 、アルカリ土類金属アルミン酸塩系蛍光体 $(SrAl_2O_4:Eu, Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu(Mn), CaAl_2O_4:Eu(Mn), BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, BaMg_2Al_{16}O_{12}:Eu, Mn, \text{および} BaMgAl_{10}O_{17}:Eu(Mn), Eu \text{ 及び/又は } Cr \text{ で付活された窒素含有 } CaO-Al_2O_3-SiO_2 \text{ 蛍光体 (オキシナイトライド蛍光硝子), } M_xSi_yN_z:Eu \text{ (ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有し、} z = 2/3x + 4/3y \text{ である。)、セリウムで付活されたイットリウム・アルミン酸塩系蛍光体、Eu付活希土類酸硫化物蛍光体 (La}_2\text{O}_2\text{S:Eu, Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu, およびGd}_2\text{O}_2\text{S:Eu), Eu付活有機錯体蛍光体 ((Sr, Ca, Ba, Mg)}_5\text{(PO}_4\text{)}_3\text{Cl:Eu, ZnS:Cu, Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn, (Sr, Ca, Ba, Mg)Ga}_2\text{S}_4\text{:Eu, および (Sr, Ca, Ba, Mg)}_2\text{Si}_5\text{N:Eu) から選択される少なくとも1種}$
- 20
- 25

の蛍光物質を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 に記載の発光装置。

1/6

図1

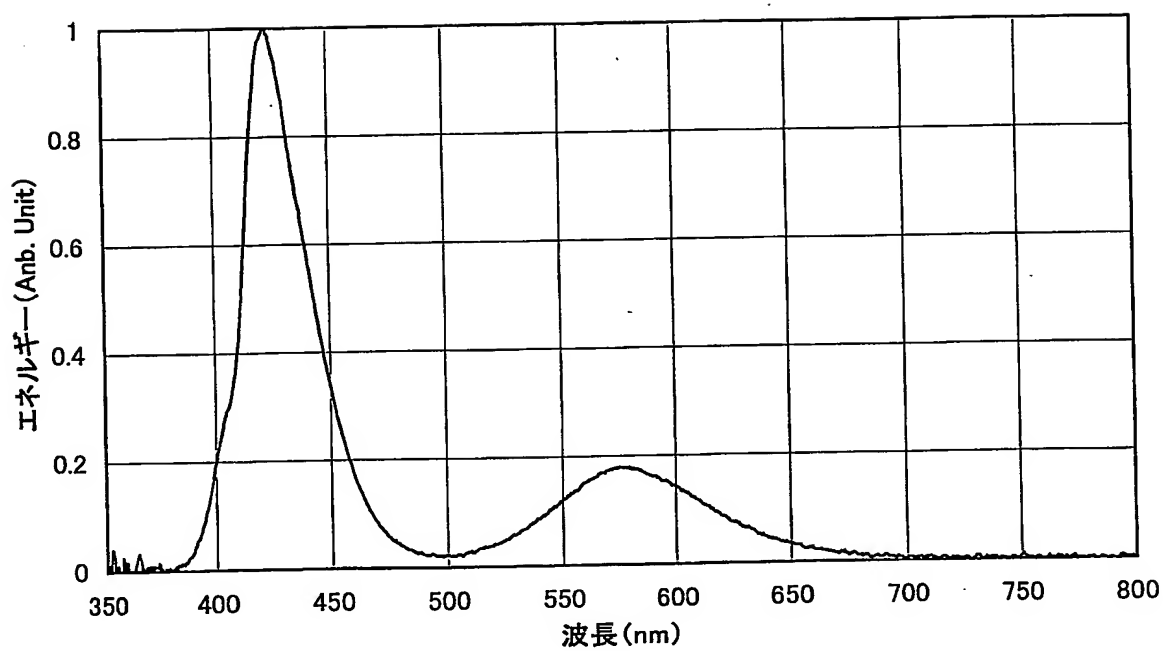


図 2 A

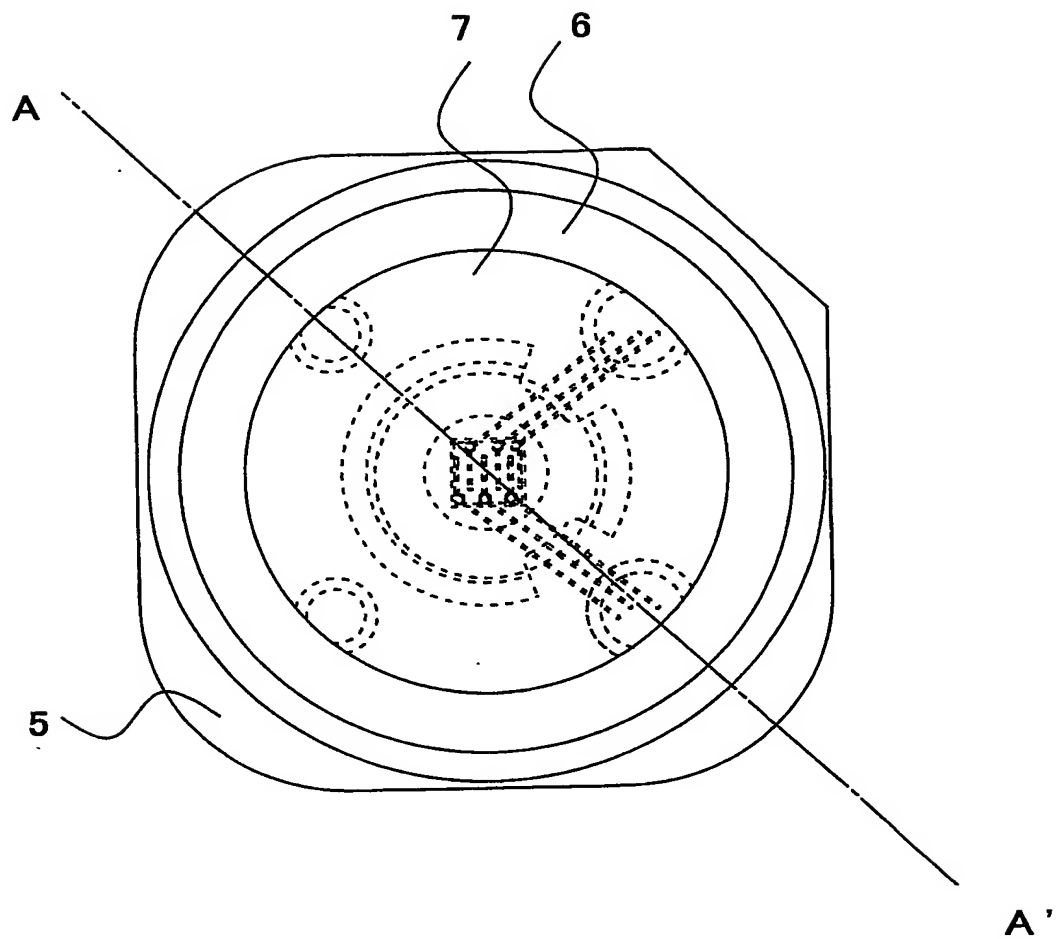
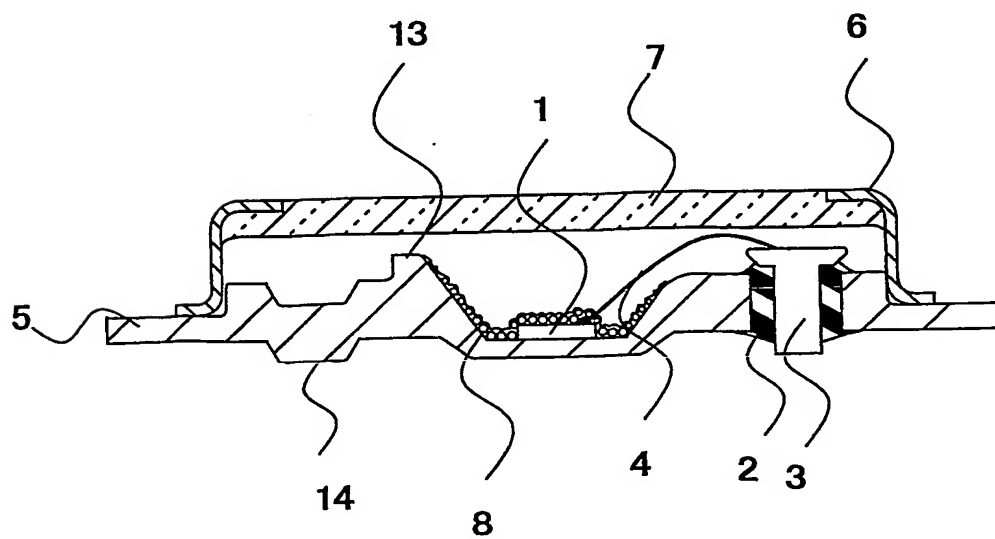
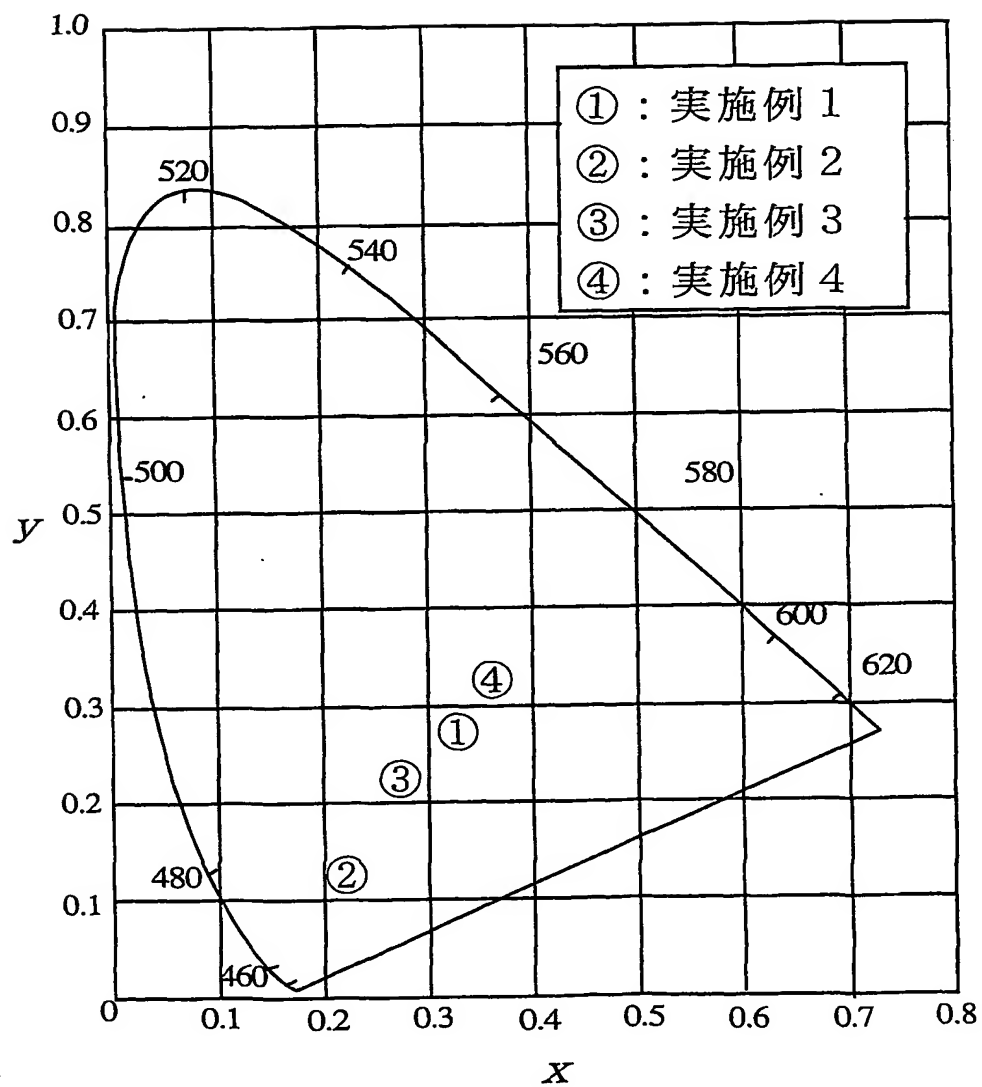


図 2 B



3/6

図 3



4/6

図 4 A

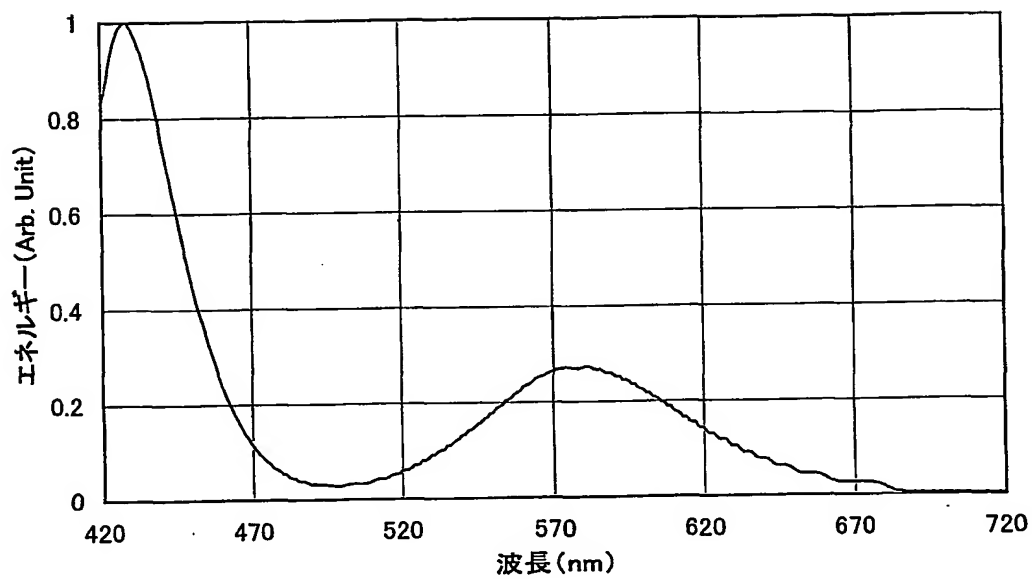
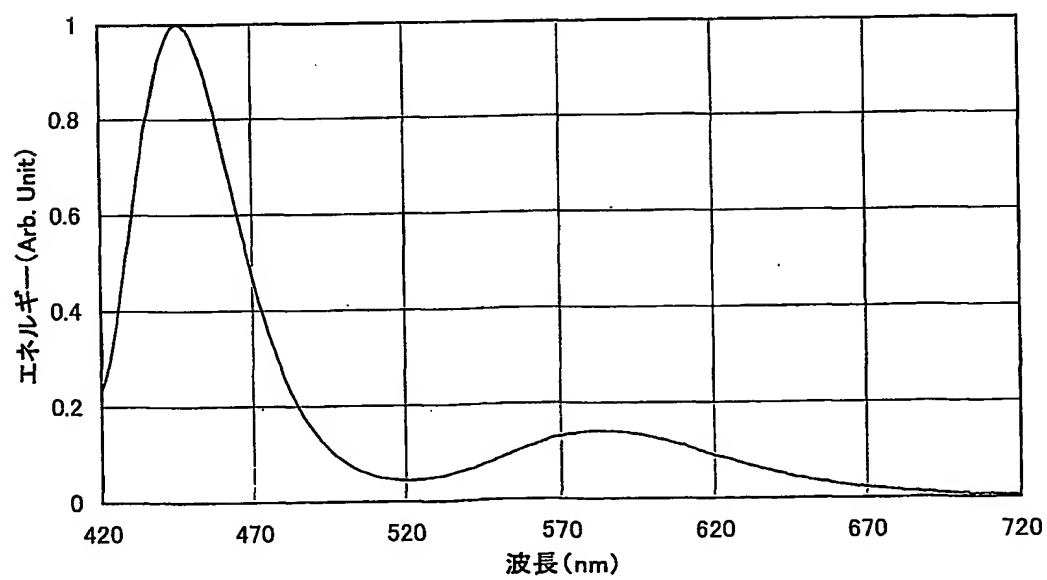


図 4 B



5/6

図 5 A

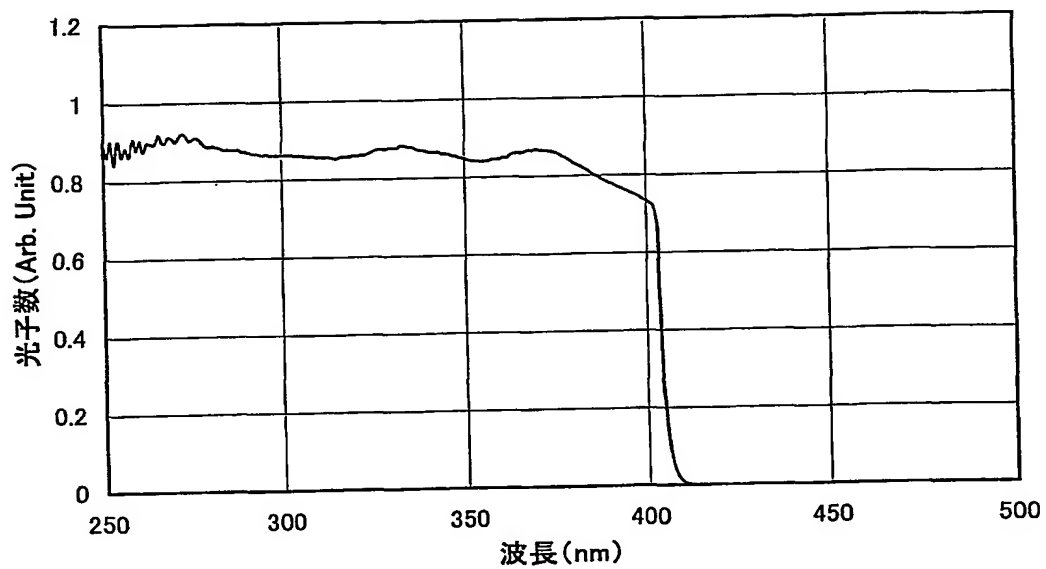


図 5 B

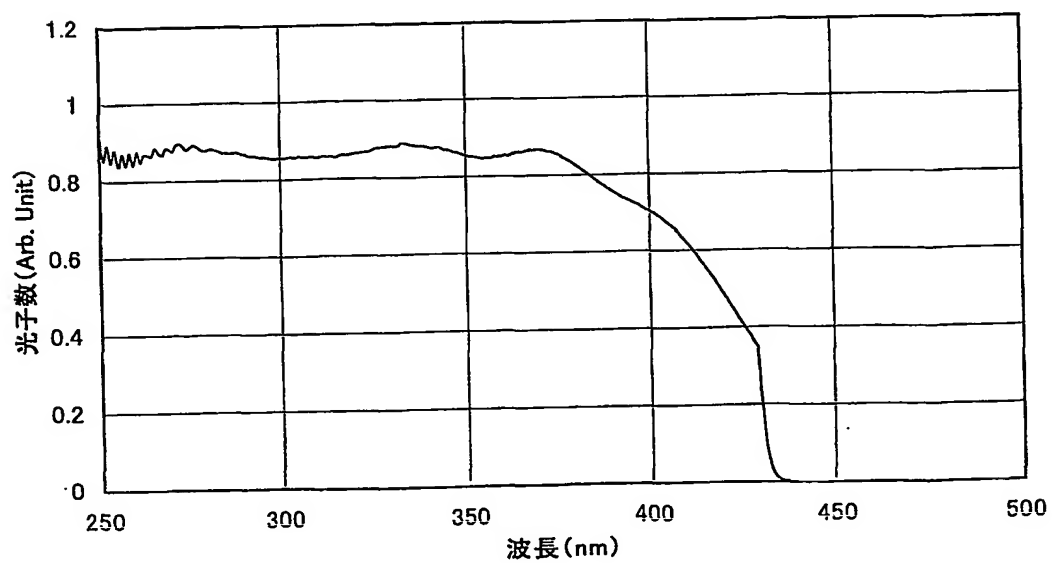


図 6 A

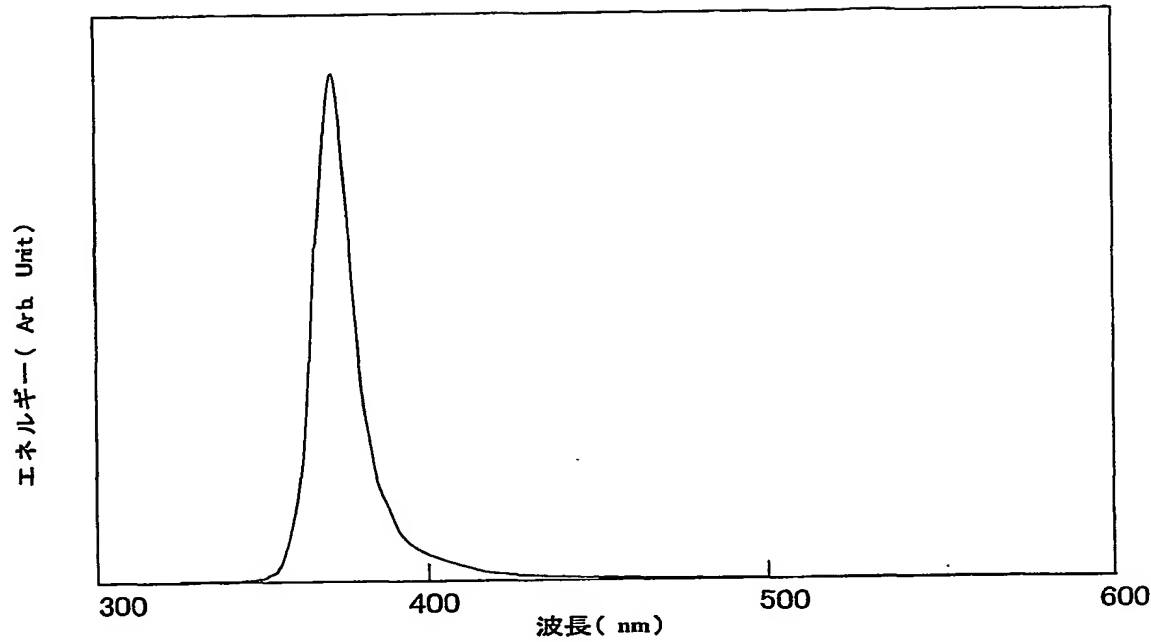
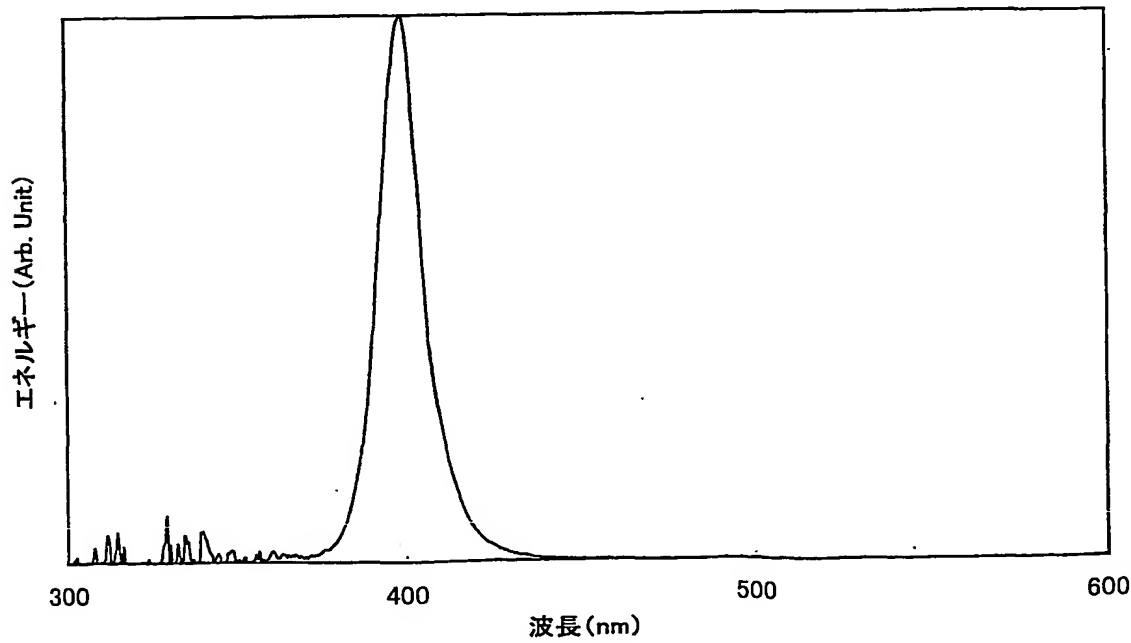


図 6 B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-112557 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-3 4-10
X A	JP 9-281900 A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 1997 (31.10.97), Par. Nos. [0013] to [0014] (Family: none)	1-3 4-10
X A	JP 2001-352101 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 21 December, 2001 (21.12.01), Par. Nos. [0024] to [0030] (Family: none)	1-3 4-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2002 (27.08.02)Date of mailing of the international search report
10 September, 2002 (10.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-190053 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2001-308393 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 11-298047 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Par. Nos. [0023] to [0024] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 33/00, C09K 11/63

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-112557 A(日亜化学工業株式会社), 1998. 04. 28, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-3 4-10
X A	JP 9-281900 A(東レ株式会社), 1997. 10. 31, [0013]-[0014](ファミリーなし)	1-3 4-10
X A	JP 2001-352101 A(日亜化学工業株式会社), 2001. 12. 21, [0024]-[0030](ファミリーなし)	1-3 4-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 02

国際調査報告の発送日

10.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉野 三寛 印

2 K 9 0 1 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3254

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-190053 A(日亜化学工業株式会社), 1998. 07. 21, 全文, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-308393 A(日亜化学工業株式会社), 2001. 11. 02, 全文, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-298047 A(日亜化学工業株式会社), 1999. 10. 29, [0023]-[0024] (ファミリーなし)	1-10